

## ⑫ 特許公報(B2)

平2-27660

⑬ Int. Cl.<sup>8</sup>G 03 F 7/038  
7/039  
H 01 L 21/027

識別記号

庁内整理番号

7124-2H  
7124-2H

⑭ 公告 平成2年(1990)6月19日

7376-5F H 01 L 21/30

3 0 1 R

発明の数 1 (全6頁)

⑮ 発明の名称 レジスト組成物

⑯ 特 願 昭58-109463

⑰ 公 開 昭59-45439

⑱ 出 願 昭58(1983)6月20日

⑲ 昭59(1984)3月14日

優先権主張 ⑳ 1982年8月23日㉑ 米国(US)㉒ 410201

⑳ 発 明 者 ヒロシ・イトー アメリカ合衆国カリフォルニア州サンノゼ・ヴィア・コリ  
ナ7221番地㉑ 発 明 者 カールトン・グラン アメリカ合衆国カリフォルニア州サンノゼ・ハーディン  
ト・ウィルソン グ・アベニュー896番地㉒ 発 明 者 ジーン・エム・ジェ カナダ国オンタリオ州オタワ・スタンステッド・ロード  
イ・フレヒト 810番地㉓ 出 願 人 インターナショナル アメリカ合衆国 10504 ニューヨーク州 アーモンク  
ビジネス マシーンズ (番地なし)  
コーポレーション

㉔ 代 理 人 弁理士 岡田 次生 外1名

審 査 官 阿 久 津 弘

㉕ 参 考 文 献 特開 昭51-36932 (JP, A) 特開 昭49-84638 (JP, A)  
特開 昭52-110102 (JP, A) 特開 昭51-45518 (JP, A)

1

## ⑮ 特許請求の範囲

1 カルボン酸のtert-ブチル・エステル又はフ  
エノールのtert-ブチル・カルボナートよりな  
る、酸に対して不安定な反復的に存在する枝分れ  
した基を有する重合体と、放射に対してさらされ  
たときに酸を生じる光重合開始剤とを含むレジス  
ト組成物。

発明の詳細な説明

〔技術分野〕

本発明は、レジスト組成物に於て有用な、或る  
種の重合体と光陽イオン重合開始剤(cationic  
photoinitiator)との混合物に係り、更に具体的  
に云えば、現像剤を選択することによつてポジ型  
又はネガ型に働きそして又遠紫外線から可視光線  
迄の種々の波長に対して感応し得る、有用な混合  
物に係る。それらの中の或る種の混合物は更に、  
プラズマ食刻及び反応性イオン食刻に対して耐性

を有している。

〔従来技術〕

ビニル及び複素環の単量体の光陽イオン重合、  
並びにオニウム塩の光分解により生じた酸によつ  
て開始されるオキシラン及びチラン(thirane)  
の環を含む重合体の光交叉結合は周知であ。米国  
特許第4210449号及び第4273668号明細書は、陽イ  
オン重合及び交叉結合の為の光重合開始剤として  
オニウム塩を用いる事を示している。

10 米国特許第3984253号明細書は、ポジ型の像を  
形成するために、ジアゾニウム塩の如き酸を生じ  
る化合物を加えることにより、ポリフタル酸アル  
デヒドを紫外線、電子ビーム及びX線に対して感  
応せしめることを示している。

15 米国特許第4311782号明細書は、酸を形成する  
化合物と、周期的に存在するオルトカルボン酸エ  
ステルを有する重合性化合物とを含む、ポジ型の

レリーフ像を形成するための、放射に対して感応する混合物を示している。

米国特許第4104070号明細書は、修正された像反転プロセス (Modified Image Reversal Process—MIRP) について記載しているが、その方法は第3成分の添加及び全面露光工程を必要とする。

いずれの従来技術も、本発明に於ける特定の重合体を用いることを示しておらず、又その重合体の枝分れした基を劈開 (cleave) させて、それらの反復的に存在する基の構造を、重合体被膜の露光領域及び未露光領域の溶解度特性に大きな相違が生じる迄、変化させるために、光陽イオン重合開始剤を用いることについても開示していない。

〔発明の概要〕

本発明に従つて、酸に対して不安定な反復的に存在する枝分れした基 (recurrent acid labile pendant groups) を、アリアルジアゾニウム、ジアリールヨードニウム、又はトリアリールスルホニウム等の金属ハロゲン化物と組合わせることにより、現像剤を適切に選択することによつてポジ型又はネガ型のレジストとして働く、紫外線、電子ビーム又はX線に対して感応するレジスト組成物が得られる。上記開始剤を含む重合体が基板上に薄に被膜として被覆され、制御された条件の下でベークされ、放射に対してパターン状にさらされ、そして制御された条件の下でポストベークされる。放射に対してさらされた被膜の部分に於て、重合体の酸に対して不安定な反復的に存在する枝分れした基が劈開されて、極性を有する反復的に存在する基が形成され、露光領域がアルカリ現像剤又は極性溶媒で処理されることにより選択的に除去される。上記被膜の未露光領域は、無極性であるために、無極性溶媒で処理されることにより選択的に除去される。従つて、露光領域及び未露光領域の溶解度特性に大きな相違が存在するために、現像剤を適切に選択することによつて、像の反転が極めて容易に達成される。本発明に於ける溶解特性に相違を生ぜしめる機構は、上記従来技術の機構と全く異っている。上記従来技術は、ネガ型の場合には交叉結合に依存してポジ型の場合には主鎖の劣化に依存しているが、本発明は側鎖の劈開に関連している。

本発明の一実施例に於ては、用いられる組成物

が遠紫外線から可視光線迄の種々の波長に対して感応する様にされる。例えば、芳香族の環に於ける置換によつて、アリアルジアゾニウム塩の吸収極大が水銀ランプの出力のスペクトルに適合され得る。更に、ジアリールヨードニウム塩及びトリアリールスルホニウム塩は、約300nm辺は吸収しないが、単に増感剤成分を更に加えることによつて、中間の紫外線から可視光線迄のより長い波長に於けるパターン化が可能になる。

反復的に存在する芳香族の環を含む、本発明による組成物は、プラズマ食刻及び反応性イオン食刻に対して耐性を有するという、もう1つの望ましい特性を有している。

ジアリールヨードニウム又はトリアリールスルホニウム金属ハロゲン化物を含む本発明による組成物は、遠紫外線に対して著しく感応して、2 $\mu$ よりも厚い被膜に於ても垂直に近い壁の角度を有する極めて高解像力の像を生じるので、遠紫外線 (200~300nm) による露光とともに用いられたときに特に有用且つ有利である。

本発明に於ては、放射に対してさらにさらされたときに強い酸を生じるすべての物質が光重合開始剤になり得ることを理解されたい。しかしながら、最も好ましい光重合開始剤は、置換されていない、及び対称的に又は非対称的に置換された、ジアリールヨードニウム塩又はトリアリールスルホニウム塩である。トリアリールセレノニウム塩も有用である。置換されたアリアルジアニウム塩も同様に用いられ得る。本発明に於ける塩の最も好ましい対アニオン (gegenanions) は、テトラフルオロ硼素酸塩、ヘキサフルオロアンチモン酸塩、ヘキサフルオロ砒素酸塩及びヘキサフルオロ磷酸塩の如き錯体金属ハロゲン化物であるが、本発明がそれらの対アニオン及び光重合開始剤に現定されることはない。放射に対してさらされたときに酸を生じる、広範囲の化合物が用いられ得る。本発明に於て、用いられる開始剤の量は、重合体に対して1乃至100重量%の範囲である。その好ましい濃度範囲は5乃至50重量%である。

本発明に於ける好ましい重合体は、効率的に加酸分解を生じて、前駆物質と極めて異なる極性 (溶解度) を有する生成物を生じる、周期的に存在する枝分れした基を含むビニル重合体である。しかしながら、本発明は、ビニル付加重合によつ

て得られた重合体に限定されない。本発明に於て有用な重合体を合成するために、縮合、重付加及び付加縮合の如き、他の重合も用いられ得る。

「好ましい酸に対して不安定な枝分れした基は、カルボン酸のtert-ブチル・エステル及びフェノールのtert-ブチル・カルボナートであるが、酸に対して不安定である広範囲の基が本発明に於て有用であることを理解されたい。それらは、当技術分野に於て周知である、トリチル、ベンジル及びベンズヒドリルによる変性体等を含む。」

最も好ましい重合体は、ポリ(p-tert-ブトキシカルボニルオキシ- $\alpha$ -メチルスチレン)、ポリ(p-tert-ブトキシカルボニルオキシスチレン)、ポリ(tert-ブチル-p-ビニルベンゾアート)、ポリ(tert-ブチル-p-イソプロベニルフェニルオキシアセタート)、及びポリ(tert-ブチル・メタクリラート)である。

レジスト組成物を中位の紫外線から可視光線迄のより長い波長に対して感応させるために、ジアリールヨードニウム塩又はトリアリールスルホニウム塩とともに用いられる好ましい化合物は、ビレン及びベリレンの如き、多環式の芳香族である。有効な増感剤である、アクリジン等の他の染料も用いられ得る。本発明が、特定の類の染料の使用に限定されることはない。

#### 〔実施例の説明〕

次に、前述の好ましい重合体を形成する為の好ましい合成方法を示す。光重合開始剤の合成については、既に文献に詳細に示されている。本発明を用いる為の好ましい方法も、以下に示されている。

#### A p-tert-ブトキシカルボニルオキシ- $\alpha$ -メチルスチレンの形成；

##### A-1

150 mlの乾燥したテトラヒドロフラン (THF) 中に溶解された5.44 gのp-ヒドロオキシアセトフェノンより成る溶液が、4.48 gのカリウム・tert-ブトキシドで処理された。その混合物に、THF中に溶解された10.02 gのジ-tert-ブチル・ジカルボナートが加えられる。室温で1時30分間攪拌された後、その反応混合物が冷水中に注がれ、得られた混合物が酢酸エチルを用いて抽出された。標準的処理工程の後、その溶液が濃縮さ

れ、生成物が室温に於て結晶化された (9.2 g、収率97%)。50 mlの乾燥したTHF中に溶解された3.57 gの臭化メチルトリフェニルホスホニウムより成る懸濁液が、1.12 gのカリウム・tert-ブトキシドで処理された。30分間攪拌された後、20 mlのTHF中に溶解された2.36 gのp-tert-ブトキシカルボニルオキシアセトフェノンより成る溶液が加えられた。標準的処理工程の後、有機物の層が濃縮されて、粘性の材料が得られ、その材料がヘキサンを溶離剤として用いた高圧液体クロマトグラフィにより精製されて、1.55 g (66%)の純粋なp-tert-ブトキシカルボニルオキシ- $\alpha$ -メチルスチレンが得られた。

##### A-2

2、2-ビス(p-ヒドロキシフェニル)プロパンの塩基触媒劈開により合成された5.64 gのp-ヒドロキシ- $\alpha$ -メチルスチレンと、6.5 gのカリウム・tert-ブトキシとが、50 mlの乾燥したTHF中に溶解された混合物が、10分間攪拌され、それからTHF中に溶解された12.7 gのジ-tert-ブチル・ジカルボナートより成る溶液が加えられた。その結果得られたゼラチン状混合物が、20分間機械的に攪拌された後に、冷水中に注がれた。標準的処理工程の後、抽出溶剤(酢酸エチル)を蒸発させることにより、粗生成物が得られた。ヘキサンを溶離剤として用いた高圧液体クロマトグラフィにより精製されて、8.03 g (81%)の純粋なp-tert-ブトキシカルボニルオキシ- $\alpha$ -メチルスチレンが得られた。

#### B p-tert-ブトキシカルボニルオキシスチレンの形成：

乾燥したTHF中に溶解された21.7 gのp-ヒドロオキシベンズアルデヒドより成る溶液が、窒素雰囲気の下で、19.94 gのカリウム・tert-ブトキシドで処理された。室温で数分間攪拌された後に、42.8 gのジ-tert-ブチル・ジカルボナートが加えられ、その混合物が更に室温で1時間の間攪拌された。薄層クロマトグラフィにより、反応が完了したことが示され、その混合物が氷水中に注がれた。その生成物が酢酸エチルを用いて抽出され、水洗いされ、硫

酸マグネシウム上で乾燥された。溶剤が蒸発されて、p-tert-ブトキシカルボニルオキシスチレンを形成するために直接用いられ得る、39 g (99%) の粗材料が得られた。又、その生成物は、純粋な材料の p-tert-ブトキシカルボニルオキシベンズアルデヒドを得るために、高圧液体クロマトグラフィ (HPLC) により精製された。

400 ml の乾燥した THF 中に溶解された 34.1 g の臭化メチルフェニルホスホニウムより成る懸濁液が、窒素雰囲気の下で、10.7 g のカリウム・tert-ブトキシドで処理された。室温で 10 分間攪拌された後、その黄色の溶液が、100 ml の乾燥した THF 中に溶解された 21.2 g の p-tert-ブトキシカルボニルオキシベンズアルデヒドより成る溶液で処理された。1 時間の間攪拌された後、その混合物が冷水中に注がれ、酢酸エチルを用いて抽出された。有機物の相が洗浄され、硫酸マグネシウム上で乾燥されて、濃縮された。その粗生成物が高圧液体クロマトグラフィにより精製されて、16.6 g (79%) の純粋な p-tert-ブトキシカルボニルオキシスチレンが得られた。又は、上記粗生成物は、減圧蒸留によつて精製された。

#### C p-tert-ブトキシカルボニルオキシスチレンの形成:

p-tert-ブトキシカルボニルオキシ- $\alpha$ -メチルスチレン (3.000 g) が高真空状態の下で乾燥され、重合アンブル中に真空蒸留された 10 ml の乾燥した液状の二酸化硫黄中に溶解されて、黄色の溶液が得られた。液体窒素温度で凍結されたその単量体溶液とともに、三弗化硼素エーテル錯化合物 (0.02 ml、単量体に対して 1.2 モル%) が真空蒸留により導入された。-65℃で溶けたとき、その混合物は混濁し、更に -65℃に於て 1 時間後に、相分離が観察された。それから、殆ど全質量が固体化した。26 時間後に、アンブルが切られて開かれ、冷たいメタノールが -65℃で加えられて、重合体が白色の沈殿物として得られた。その重合体がジクロロメタン中に溶解され、メタノール中に沈殿され、メタノール中で再沈殿されることにより精製され、38℃で真空乾燥されて、数平均分子量 46900 (膜オスモメトリ) を有する 2.614 g

(87.1%) の生成物が得られた。

#### D ポリ (p-tert-ブトキシカルボニルオキシスチレン) の形成:

##### D-1

市販のポリ (p-tert-ビニルフェノール) が、相転条件の下で、ジ-tert-ブチル・ジカルボナート及び炭酸ナトリウムと反応された。得られた重合体が沈殿により有機物の相から分離されて、アリアル・アルキル・カルボナートのカルボニル吸収性を示す、収率 90% 以上の生成物が得られた。

##### D-2 p-tert-ブトキシカルボニルオキシスチレンの遊離基重合:

0.03 g のアゾビスイソブチロニトリルを含む 5 ml のトルエン中に力解された 5 g の p-tert-ブトキシカルボニルオキシスチレンより成る溶液が窒素の下で 65 乃至 75℃に加熱された。その混合物は一晚の後に極めて粘性になり、ジクロロメタンで希釈された後、重合体が石油エーテル中に沈殿された。白色の固形物が石油エーテルで洗浄され、更にメタノールで洗浄された。その重合体は、4.1 g (収率 82%) の重量及び 43000 の数平均分子量 (オスモメトリ) を有した。

##### D-3 p-tert-ブトキシカルボニルオキシスチレンの陽イオン重合:

p-tert-ブトキシカルボニルオキシスチレン (1.000 g) が高真空状態の下で乾燥され、重合アンブル中に真空蒸留された 3.0 ml の乾燥した液状の二酸化硫黄中に溶解されて、黄色の溶液が得られた。液体窒素温度で凍結されたその単量体溶液とともに、三弗化硼素エーテル錯化合物 (5  $\mu$ l、単量体に対して 0.8 モル%) で真空蒸留により導入された。重合が -65℃で 27 時間の間行われた。アンブルが切られて開かれ、冷たいメタノールが -65℃で加えられて、重合体が白色の沈殿物として得られた。その重合体がクロロホルム中に溶解され、メタノール中に沈殿され、メタノール中で再沈殿されることにより精製され、40℃で乾燥されて、数平均分子量 28900 (GPC) を有する 0.901 g (90.1%) の生成物が得られた。

##### E レジスト溶液の形成、露光及び現像:

1つの典型的な実験に於て、重合体がジグライム (diglyme) 又はシクロヘキサノン中に固形物が20重量%になる様に溶解され、それにオニウム塩が重合体に対して20重量%の量で加えられる。

その溶液が0.2 $\mu$ のテフロン・フィルタを経て濾過される。その溶液をシリコン・ウェハ上に回転被覆することにより、レジスト層が形成される。その被覆された被膜が90乃至100°Cで30分間ベークされる。

次に、上記被膜が、Oriol(商品名) 照射装置又はHybrid Technology Group Model 345-10(商品名) Xe-Hgランプからの紫外線の放射に対して石英マスクを経て露光され、又は25KeVの走査電子ビームの放射或はX線の放射に対してハターン状に露光される。

露光された被膜が90乃至100°Cで5乃至15秒間加熱される。

その露光及び加熱された被膜が塩基の水溶液又はアルコール中で現像されて、未露光領域に於ける被膜の厚さを減じることなく高解像力を有するポジ型の像が得られる。上記系は、露光及びベークされた後に、ジクロルメタンの如き無極性溶媒、又はヘキサンとジクロルメタンの混合物中で現像されることによつて、容易にネガ型にされ得る。

より長い波長に対する感応性は、上記レジスト溶液に少量のピレン又はベリレンを加えることによつて達成され得る。ピレンは、ジフェニルヨードニウム塩を含むレジスト組成物を313nmの放射に対して感応する様にするために有効である。ベリレンは、ジフェニルヨードニウム塩又はトリフェニルスルホニウム塩を含むレジスト組成物を365nm、404nm及び436nmの放射に対して感応する様にするために有効である。

#### F 実施例:

##### 実施例 1

ポリ (p-tert-ブトキシカルボニルオキシ- $\alpha$ -メチルスチレン) (数平均分子量46900) がジグライム中に、固形物が20重量%になる様に、溶解された。トリフェニルスルホニウム・ヘキサフルオロアーセナートが、重合体に対して20重量%の量で加えられた。その溶液をシリコン・ウェハ

上に3000rpmの速度で回転被覆することにより、0.6 $\mu$ の厚さを有するレジストの被膜が形成された。その被膜が100°Cで30分間ベークされ、紫外線の放射に対して5乃至10mJ/cm<sup>2</sup>の照射量で石英マスクを経て露光された。

100°Cで5秒間ポストベークされた後、塩基の水溶液中で60秒間現像されることにより、高解像力を有するポジ型の像が得られた。同様に、ジクロルメタン/ヘキサン中で5乃至10秒間現像されることにより、ネガ型の像が得られた。

##### 実施例 2

ポリ (p-tert-ブトキシカルボニルオキシ- $\alpha$ -メチルスチレン) (数平均分子量46900) がシクロヘキサン中に、固形物が30重量%になる様に、溶解された。トリフェニルスルホニウム・ヘキサフルオロアーセナートが、重合体に対して20重量%の量で加えられた。濾過されたその溶液をシリコン・ウェハ上に2000rpmの速度で回転被覆することにより、2.4 $\mu$ の厚さを有するレジストの被膜が形成された。その被膜が100°Cで330分間ベークされ、254nmの狭帯域幅の紫外線に対して50mJ/cm<sup>2</sup>の照射量で石英マスクを経て露光された。その露光された被膜が100°Cで15秒間ポストベークされた。イソプロパノール中で30秒間現像されることにより、垂直に近い壁の角度を有している、高解像力を有するポジ型の像が得られた。又、ジクロルメタン中で30秒間現像されることにより、ネガ型の像が得られた。

##### 実施例 3

ポリ (p-tert-ブトキシカルボニルオキシ- $\alpha$ -メチルスチレン) (数平均分子量21600) が、1、1、2、2-テトラクロロエタンとジグライム (5:1) との混合物中に、固形物が3重量%になる様に、溶解された。ジフェニルヨードニウム・ヘキサフルオロアーセナート (重合体に対して20重量%) 及び少量のベリレンが、重合体の溶液に加えられた。その溶液を石英ウェハ上に2500rpmの速度で回転被覆することにより、厚さ1 $\mu$ の被膜が形成された。その被膜が100°Cで10分ベークされ、365nmの狭帯域幅の紫外線の放射に対して25mJ/cm<sup>2</sup>の照射量で露光された。100°Cで2分間ポストベークされた後、紫外線及び赤外線分光分析により、側鎖の基が完全に劈開されていることが確認された。

11

## 実施例 4

ポリ (p-tert-ブトキシカルボニルオキシ-  
 $\alpha$ -メチルスチレン) (数平均分子量46000) がジ  
 グライム中に、固形物が20重量%になる様に、溶  
 解された。トリフェニルスルホニウム・ヘキサフ  
 ルオロアーセナートが、重合体に対して20重量%  
 の量で加えられた。その溶液をシリコン・ウェハ  
 上に3000rpmの速度で回転被覆することにより、  
 厚さ0.6 $\mu$ のレジストの被膜が形成された。その被  
 膜が100°Cで30分間ベークされ、4.0乃至0.25 $\mu$ の  
 線で得られる様に、25KeVの走査電子ビームの  
 放射に対して50、20、10及び5 $\mu$ C/cm<sup>2</sup>の照射量で  
 露光された。その露光された被膜が100°Cで5秒  
 間ポストベークされ、イソプロパノール中で現  
 像されて、高解像力を有するポジ型の像が得られ

12

た。その像の質は、10 $\mu$ C/cm<sup>2</sup>に於て有である。

## 実施例 5

遊離基重合により合成されたポリ (tert-ブチ  
 ル・メタクリラート) がジグライム中に、固形物  
 が20重量%になる様に溶解された。トリフェニル  
 スルホニウム・ヘキサフルオロアーセナートが、  
 重合体に対して20重量%の量で加えられた。その  
 溶液をシリコン・ウェハ上に3000rpmの速度で回  
 転被覆することにより、厚さ0.6 $\mu$ のレジストの被  
 膜が形成された。その被膜が100°Cで30分間ベ  
 ークされ、紫外線の放射に対して55mJ/cm<sup>2</sup>の照射  
 量で石英マスクを経て露光された。その露光され  
 た被膜が100°Cで20秒間ポストベークされて、  
 ジクロロメタン中で30秒間現像されて、高解像力  
 を有するネガ型の像が得られた。